

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年   7 月 3 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 2 0 6 6 5  
Application Number:

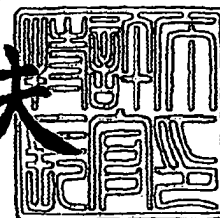
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 2 - 2 2 0 6 6 5 ]

出   願   人            セントラル硝子株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年   7 月 2 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 02G2944  
【提出日】 平成14年 7月30日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C03C 17/00  
C03C 17/30  
C09K 3/18  
B60J 1/00

## 【発明者】

【住所又は居所】 三重県松阪市大口町 1510 セントラル硝子株式会社  
硝子研究所内

【氏名】 赤松 佳則

## 【発明者】

【住所又は居所】 三重県松阪市大口町 1510 セントラル硝子株式会社  
硝子研究所内

【氏名】 公文 創一

## 【発明者】

【住所又は居所】 三重県松阪市大口町 1510 セントラル硝子株式会社  
硝子研究所内

【氏名】 畠中 要

## 【発明者】

【住所又は居所】 三重県松阪市大口町 1510 セントラル硝子株式会社  
硝子研究所内

【氏名】 倉増 春喜

## 【発明者】

【住所又は居所】 三重県松阪市大口町 1510 セントラル硝子株式会社  
硝子研究所内

【氏名】 荒井 宏明

## 【発明者】

【住所又は居所】 三重県松阪市大口町 1510 セントラル硝子株式会社  
硝子研究所内

【氏名】 濱口 滋生

## 【特許出願人】

【識別番号】 000002200

【氏名又は名称】 セントラル硝子株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100108671

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013837

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

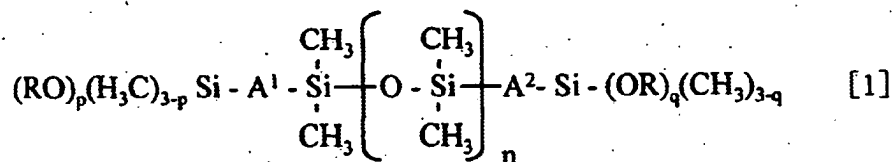
【書類名】 明細書

【発明の名称】 高滑水性被膜及びその形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリカマトリックス中に、一般式[1]で表されるアルコキシ基末端ジメチルシリコンと、一般式[2]で表されるフルオロアルキルシランが分散されてなる滑水性被膜であって、前記アルコキシ基末端ジメチルシリコンが、シリカに対し0.1重量%～10重量%の割合で存在していることを特徴とする高滑水性被膜。

【化1】



ここで、 $A^1$ 、 $A^2$ は、それぞれ、2価の炭化水素基、又は、 $-(CH_2)_i-NH-CO-O-$ 基（ $i$ は0～9の整数）、若しくは、酸素である。又、 $R$ は1価の炭化水素基を表し、 $n$ は2000以下の整数で平均重合度を表す。さらに、 $p$ 及び $q$ はアルコキシ基の数を示し、 $p$ と $q$ の合計は3以上である。

【化2】



ここで、 $X$ は加水分解性基、 $r$ は0～11の整数、 $s$ は1～3の整数である。

【請求項2】 一般式[2]で表されるフルオロアルキルシランが、シリカに対して3重量%～20重量%の割合で存在していることを特徴とする請求項1に記載の高滑水性被膜。

【請求項3】 一般式[1]で表されるアルコキシ基末端ジメチルシリコンの平均重合度 $n$ が5～1000であることを特徴とする請求項1又は2のいずれかに記載の高滑水性被膜。

【請求項4】膜厚が10nm～100nmであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の高滑水性被膜。

【請求項5】(1) アルコキシシランを加水分解及び重縮合させることによってマトリックス成分としてのシリカゾルを調製する工程と、(2) 前記[1]式で表されるアルコキシ基末端ジメチルシリコンと前記[2]式で表されるフルオロアルキルシランとの混合物に、前記(1)の工程で調製したシリカゾルを添加、混合して塗布液を調製する工程と、(3) 基材に前記(2)の工程で調製した塗布液を塗布した後80℃～600℃の熱処理を行う工程とによって被膜を形成することを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の高滑水性被膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特に建築用窓ガラス、車両用窓ガラス、鏡、その他産業用ガラス等に用いることが可能な、極めて優れた滑水性（水滴滑落性）を示す高滑水性被膜及びその形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

滑水性を改善する試みとしては、シリコン系ワックス、オルガノポリシロキサン、界面活性剤を含む組成物等が提案されており、例えば、特公昭50-15473号公報では、アルキルポリシロキサン及び酸よりなる組成物、特開平5-301742号公報では、アミノ変性シリコンオイルと界面活性剤とを含有する組成物が開示されており、30°傾斜において約15μl程度の水滴量で滑落するものが得られている。又、特開平11-181412号公報では、 $-(CH_2)_3(CF_2)_7CH_3$ 等の基がオルガノシロキサン単位を形成するケイ素原子に直接結合した単位、及び、 $-(CH_2)_3SiCl_3$ 等の基がオルガノシロキサン単位を形成するケイ素原子に直接結合した単位を必須とする含フッ素シリコン化合物及び／又は該化合物の部分加水分解物生成物、を含むことを特徴とする表面処理剤が開示されており、50μlの水滴が約10°の傾斜で滑落する

ものが得られている。又、特開2000-144056号公報では、末端に加水分解可能な官能基を有するシリコン化合物、又は末端に加水分解可能な官能基を有し他端にフルオロアルキル基を併せ持つシリコン化合物と、酸と水とを溶媒に溶解後、混合攪拌によって得られた混合液を、基材表面に塗布し、ついで乾燥させることにより得られる被膜が、基材表面とシロキサン結合により化学的に結合されてなることを特徴とする水滴滑落性に優れた表面処理基材が開示されており、 $50\mu\text{l}$ の水滴が約 $1^\circ$ の傾斜で滑落するものが得られている。尚、これらの表面処理剤は、滑水成分を基材上に直接処理して滑水性層を形成させており、本願発明のように、滑水成分とマトリックス成分をハイブリッド化した透明被膜を基材上に形成させるというものではない。

#### 【0003】

滑水成分とマトリックス成分からなる透明被膜を基材上に形成させる方法としては、特開平8-12375号公報にフルオロアルキル基含有シラン化合物と、ジメチルシリコン及び／又はその誘導体の混合物を溶媒中で加水分解して得られた溶液と、アルコキシシラン化合物を溶媒中で加水分解して得られた溶液とを混合し、この混合液を基材表面に塗布することにより形成された、フルオロアルキル基及びメチル基が塗膜の内層よりも外側表面層において高い濃度で存在する撥水性物品が開示されている。又、特開2000-26758号公報には、滑水性被膜を形成可能な被膜形成組成物として、水酸基含有ビニルポリマー、エポキシ末端シロキサンポリマー、スルホン酸化合物及びブロックされていてもよいポリイソシアネート化合物及びメラミン樹脂から選ばれる少なくとも1種の架橋剤成分及び特定のジアルキルスルホコハク酸塩及びアルキレンオキシドシランから選ばれる界面活性剤を含有する滑水性被膜を形成可能な被膜形成組成物により、水滴量 $10\mu\text{l}$ での転落角が $5^\circ$ 以下と優れた性能を示すことが開示されている。

#### 【0004】

しかし、前記特開平8-12375号公報記載の撥水性物品は、水滴滑落性が $50\mu\text{l}$ の水滴が約 $16^\circ$ の傾斜で滑落するレベルであり、車両用窓ガラスとして良好な雨滴除去を目的とする場合には、十分とは言い難いレベルである。又、

前記特開2000-26758号公報記載の撥水性物品は、透明性が低く、塗料としての用途に限られている。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

撥水性被膜の水滴滑落性を向上して雨滴飛散性をさらに改善した高い水滴滑落性を示す高滑水性被膜が強く望まれており、特に車両用窓ガラスに提供できる無色透明で、滑水性と耐久性、特に耐泥水研磨性、ワイパー等による耐磨耗性に優れた高滑水性被膜はこれまでのところ得られていない。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

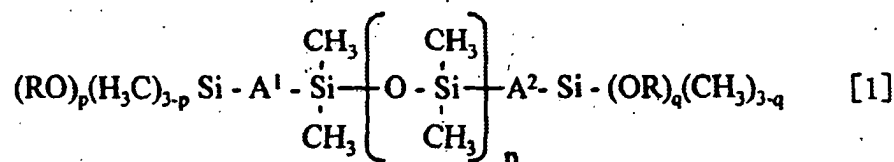
本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、本発明者は、シリカマトリックス中に滑水成分のアルコキシ基末端ジメチルシリコンと、耐久性を付与するフルオロアルキルシランが分散されてなる滑水性被膜について鋭意検討し、無色透明で、滑水性と耐久性、特に耐泥水研磨性、ワイパー等による耐磨耗性に優れた高滑水性被膜を開発した。

#### 【0007】

すなわち、本発明の高滑水性被膜は、一般式[1]で表されるアルコキシ基末端ジメチルシリコンと、一般式[2]で表されるフルオロアルキルシランが分散されてなる滑水性被膜であって、前記アルコキシ基末端ジメチルシリコンが、シリカに対し0.1重量%～10重量%の割合で存在していることを特徴とする高滑水性被膜である。

#### 【0008】

##### 【化3】



#### 【0009】

ここで、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>は、それぞれ、2価の炭化水素基、又は、-(CH<sub>2</sub>)<sub>i</sub>-N

H-CO-O-基 (i は0～9の整数)、若しくは、酸素である。又、Rは1価の炭化水素基を表し、nは2000以下の整数で平均重合度を表し、前記平均重合度nは特に5～1000であることが好ましい。さらに、p及びqはアルコキシ基の数を示し、pとqの合計は3以上である。

【0010】

【化4】



【0011】

ここで、Xは加水分解性基、rは0～11の整数、sは1～3の整数である。

【0012】

又、一般式[2]で表されるフルオロアルキルシランが、シリカに対して3重量%～20重量%の割合で存在していることを特徴とし、被膜の膜厚は、10nm～100nmであることが好ましい。

【0013】

係る高滑水性被膜を、

(1) アルコキシシランを加水分解及び重縮合させることによってマトリックス成分としてのシリカゾルを調製する工程と、

(2) 前記[1]式で表されるアルコキシ基末端ジメチルシリコーンと前記[2]式で表されるフルオロアルキルシランとのに、前記(1)の工程で調製したシリカゾルを添加、混合して塗布液を調製する工程と、

(3) 基材に前記(2)の工程で調製した塗布液を塗布した後80℃～600℃の熱処理を行う工程、

とによって被膜を形成することを特徴とする高滑水性被膜の形成方法である。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明の高滑水性被膜は基材上に形成され、該高滑水被膜はシリカマトリックス中に滑水成分のアルコキシ基末端ジメチルシリコーンと、耐久性を付与するフルオロアルキルシランが分散されてなる。高滑水性被膜の膜構成成分であるマト



リックスとしてのシリカは、例えば、アルコキシシランの加水分解及び重縮合反応を進めることにより形成されるシリカゾルを調製したものをを用いることができ、該シリカゾルの調製は、例えば、アルコキシシラン（例えば、テトラエトキシシラン〔 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 〕）と溶媒を所定量混合、攪拌（例えば、約30分程度）し溶液Aを得る。尚、溶媒としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどの低級アルコール、又は、それらの混合溶媒が望ましいが、アルコール類に限らず、エーテル類やケトン類等も用いることができる。一方、酸性水溶液と前記溶媒を混合、攪拌して溶液Bを得る。次いで、溶液Aと溶液Bを混合後、室温で攪拌してアルコキシシランの加水分解及び重縮合反応を進めシリカゾルを得る。攪拌時間は、10分から6ヶ月が好ましく、特に30分から1ヶ月が好ましいが、室温以外で攪拌する場合はこれに限定されるわけではない。以上のようにアルコキシシランの加水分解は、前記アルコキシシランを出発原料として、少量の水と塩酸、硝酸、酢酸などの酸触媒を添加し行うことができ、その加水分解物を室温又は加熱しながら攪拌することにより重縮合させ、シリカゾルを得ることができる。尚、シリカゾルの調製法としては、上記の方法に限定されるものではないが、上記のようなアルコキシシランを溶媒で希釈したものと、溶媒で希釈した酸性水溶液を徐々に混合する方法は、急激な反応を避けることができ、より均質な反応が得られるので、好ましい。

#### 【0015】

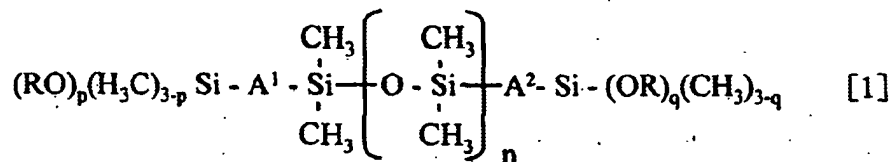
尚、アルコキシシランとしては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン類、又はジアルコキシシラン類等を用いることができる。尚上記アルコキシシランの中でもテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシランが好ましい。

#### 【0016】

シリカマトリックス中に分散される一般式[1]で表されるアルコキシ基末端ジメチルシリコーンは、鎖末端に3個以上のアルコキシ基を有していることが重要である。鎖末端のアルコキシ基が2個以下であると、マトリックス成分となるシリカゾルへの溶解度が低下し成膜性が著しく低下する。

【0017】

【化5】



【0018】

ここで、 $A^1$ 、 $A^2$ は、それぞれ、2価の炭化水素基、又は、 $-(CH_2)_i-NH-CO-O-$ 基（ $i$ は0～9の整数）、若しくは、酸素である。又、 $R$ は1価の炭化水素基を表し、 $n$ は2000以下の整数で平均重合度を表す。さらに、 $p$ 及び $q$ はアルコキシ基の数を示し、 $p$ と $q$ の合計は3以上である。

【0019】

又、一般式[1]で表されるアルコキシ基末端ジメチルシリコーンは、シリカに対して0.1重量%～10重量%の割合で存在することが重要である。0.1重量%未満では、被膜は十分な滑水性を示さず、10重量%を超えると、シリカゾルとの相溶性が低下し成膜性が著しく低下する。さらに、一般式[1]で表されるアルコキシ基末端ジメチルシリコーンの平均重合度 $n$ は、2000を超えると、シリカゾルへの溶解度が著しく低下して分離困難な不溶物が残留し、成膜性が著しく低下するので、2000以下でなければならず、特に、5～1000であることが好ましい。5未満であるとアルコキシ基末端ジメチルシリコーンの揮発性が高くなり、高滑水性被膜中に導入しにくくなる。一方、2000を超えるとシリカゾルとの相溶性が低下して、高滑水性被膜中に導入しにくくなる。シリカゾルとの相溶性から平均重合度 $n$ は1000以下であることがより好ましい。

【0020】

加えて、一般式[1]で表されるアルコキシ基末端ジメチルシリコーンのアルコ

キシ基の数を表すp及びqの合計は、2以下であるとアルコキシシランを加水分解及び重縮合させることによって得られるシリカマトリックス成分となるシリカゾルへの溶解度が減少し成膜性が低下することや、シリカマトリックス中へのアルコキシ基末端ジメチルシリコーンの保持量が減少し、高滑水性被膜の耐久性が著しく低下するので、前記pとqの合計は3以上でなければならない。

#### 【0021】

シリカマトリックス中に分散される一般式[2]で表されるフルオロアルキルシランは、シリカに対して3重量%～20重量%の割合で存在していることが好ましい。3重量%未満では、被膜の耐久性が著しく低下し、20重量%を超えるとマトリックスとなるシリカゾルとの相溶性が低下し、成膜性が著しく低下する。

#### 【0022】

##### 【化6】



#### 【0023】

ここで、Xは加水分解性基、rは0～11の整数、sは1～3の整数である。

#### 【0024】

前記一般式[2]で表されるフルオロアルキルシランとしては、例えば $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 、等の片末端に加水分解性基を有するフルオロアルキルシランや、 $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、C

$12(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}$   
 $12, \text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 、 $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$   
 $、\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 、 $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$   
 $3、\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 、 $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$   
 $、\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 、 $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 、等の両末端に加水分解性基を有するフルオロアルキルシランを用いることができる。又、前記一般式[2]のXで表される加水分解性基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基、又は、クロロ基やイソシアネート基等のものを用いることができる。

#### 【0025】

さらに、本発明の高滑水性被膜の膜厚は、10nm～100nmであることが好ましい。10nm未満では、基材中に存在するアルカリ等の拡散成分の影響を受けて耐久性が低下するので好ましくない。一方、100nmを超える膜厚を得るためには、塗布液中のシリカの濃度を多くしなければならない。塗布液中のシリカの濃度を多くすると、シリカとアルコキシ基末端ジメチルシリコンやフルオロアルキルシランとの相溶性が低下し、均質な被膜を得ることができなくなるので好ましくない。

#### 【0026】

次に、本発明の高滑水性被膜の形成方法について説明する。

#### 【0027】

本発明の高滑水性被膜は、

(1) アルコキシシランを加水分解及び重縮合させることによってマトリックス成分としてのシリカゾルを調製する工程と、

(2) 前記[1]式で表されるアルコキシ基末端ジメチルシリコーンと前記[2]式で表されるフルオロアルキルシランとの混合物に、前記(1)の工程で調製したシリカゾルを添加、混合して塗布液を調製する工程と、

(3) 基材に前記(2)の工程で調製した塗布液を塗布した後80℃～600℃の熱処理を行う工程、

とによって被膜が形成される。

#### 【0028】

ここで、高滑水性被膜用塗布液の調製方法について説明する。高滑水性被膜用塗布液は、前記一般式[1]で表されるアルコキシ基末端ジメチルシリコーンと前記一般式[2]で表されるフルオロアルキルシランを混合して得られた混合物に前記シリカゾルを添加、混合することにより得ることができる。ここで、アルコキシ基末端ジメチルシリコーンとフルオロアルキルシランとを先に混合するのは、両成分を塗布液中に均質に分散させるためである。

#### 【0029】

上記で用いる溶媒としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族系炭化水素溶媒類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、クロロホルム、四塩化炭素等の塩素系溶媒やそれらの混合物を用いることが好ましい。

#### 【0030】

次に、上記で得られた塗布液を基材表面に塗布する。

#### 【0031】

塗布方法としては、手塗り、ノズルフローコート法、ディッピング法、スプレー法、リバースコート法、フレキソ法、印刷法、フローコート法、スピンコート法、それらの併用等各種被膜の形成方法が適宜採用し得る。又、簡易なタイプの

スプレー式撥水处理剤などとしても使用することができる。

#### 【0032】

次に、基材表面に高滑水性被膜を固着させる。固着させる手段としては、80℃～600℃の温度で熱処理を行う。熱処理温度が80℃未満では高滑水性被膜が基材に十分に固着せず、耐久性が著しく低下するので好ましくない。一方、600℃を超えるとアルコキシ基末端ジメチルシリコンやフルオロアルキルシランが熱分解して滑水性が著しく低下するので好ましくない。

#### 【0033】

基材としては、ガラス、プラスチック等特に限定されるものではないが、例えば、ガラス基材の場合には、建築用窓ガラスや自動車用窓ガラス等に通常使用されているフロートガラスあるいはロールアウト法で製造されたソーダ石灰ガラス等無機質の透明性がある板ガラスが好ましく、無色又は着色、ならびにその種類あるいは色調、他の機能性膜との組み合わせ、ガラスの形状等に特に限定されるものではなく、平板ガラスさらに曲げ板ガラスとしてはもちろん風冷強化ガラス、化学強化ガラス等の各種強化ガラスや網入りガラス、又さらには、ホウケイ酸塩ガラス、低膨張ガラス、ゼロ膨張ガラス、低膨張結晶化ガラス、ゼロ膨張結晶化ガラス、TFT用ガラス、PDP用ガラス、光学フィルター用基材ガラスなどの各種ガラスを用いることができる。

#### 【0034】

ガラスは単板で使用できるとともに、複層ガラスあるいは合わせガラスとしても使用できる。又、被膜の形成は基材の片面であっても両面であってもかまわないし、基材表面の全体であっても、一部分であってもかまわない。

#### 【0035】

本発明における滑水性とは、実施例の評価方法で述べるような方法で評価されるもので、サンプル表面上に50 $\mu$ lの純水を滴下した後、該サンプルを徐々に傾けていき、水滴が動き始める時点の傾斜角度を測定することで評価するものである。尚、該傾斜角度を転落角(°)とし、転落角は協和界面科学製CA-A型を用いて大気中(約25℃)で測定した。尚、本発明の高滑水性とは、転落角が12°以下のものをいう。

## 【0036】

## 【実施例】

以下に本発明の実施例について説明する。尚、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。高滑水性被膜の評価方法を以下に示す。

## 【0037】

## 〔高滑水性被膜の評価方法〕

## (1) 接触角

高滑水性被膜を有するサンプル表面に、純水約  $2\mu\text{l}$  を置いたときの水滴とサンプル表面とのなす角を接触角計で測定した。尚、接触角計には協和界面科学製 CA-X 型を用い、大気中 (約  $25^{\circ}\text{C}$ ) で測定した。

## (2) 転落角

サンプルを水平に保持した状態で、サンプル表面上に  $50\mu\text{l}$  の純水を滴下した後、サンプルを徐々に傾けていき、水滴が動き始める時点の傾斜角度を転落角 ( $^{\circ}$ ) とした。尚、転落角は協和界面科学製 CA-A 型を用いて大気中 (約  $25^{\circ}\text{C}$ ) で測定した。尚、転落角が  $12^{\circ}$  以下を合格とした。

## (3) セリア研磨試験

ガラス用研磨剤ミレーク A(T) (三井金属鉱業製) を水道水に分散させたセリア懸濁液 (10 重量%) を染み込ませた綿布で、サンプル表面を約  $1.5\text{kg}/\text{cm}^2$  の強さで研磨した。研磨領域の 70% が親水化するまでの研磨回数 (往復) を評価した。

## (4) 膜厚

高滑水性被膜の膜厚は、エリプソメーター (溝尻光学工業所製、DVA-FL 3G) で測定した。尚、光学的に透明でなくエリプソメーターで測定できない被膜については、表面粗さ計 (Solantech. 社製、DEKTA K2A) で測定した。

## (5) ワイパー磨耗試験

高滑水性被膜を形成した基材に、水道水を  $750\text{ml}/\text{分}$  の散水量で 45 秒の散水と 15 秒の停止の繰り返し条件で散水しながら、押し圧  $16\text{g}/\text{cm}$  で接触させた天然ゴム系撥水用ラバーを実車のワイパー駆動システムを用いて作動させ

た。ここで、ワイパーラバーが1往復したときを払拭回数1回とし、払拭速度48回/分でワイパーラバーを作動させた。なお、被膜側から見て左側ワイパーラバーを運転席側のワイパー、右側ワイパーラバーを助手席側のワイパーとする。

#### 【0038】

##### 実施例1

##### (1) シリカゾルの調製

シリカゾルは、テトラエトキシシラン  $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 : \text{TEOS}]$  の加水分解及び重縮合反応を進めることにより調製した。図1に、シリカゾルの調製手順と各成分の混合割合(重量比)を示す。

#### 【0039】

まず、TEOS; 312.5 gとエキネンF1(90重量%のエタノールと10重量%のイソプロピルアルコールからなる低級アルコールの混合物); 450.0 gを混合し、約30分間攪拌し溶液Aを得た。又、60重量%硝酸水溶液; 7.5 g、 $\text{H}_2\text{O}$ ; 210.0 g及びエキネンF1; 20.0 gを混合し、約30分間攪拌し溶液Bを得た。次いで、溶液Aと溶液Bを混合後、約15時間室温で攪拌することによってシリカゾルXを得た。

#### 【0040】

##### (2) 塗布液の調製

塗布液は、アルコキシ基末端ジメチルシリコーンとフルオロアルキルシランを混合して得られた混合物に上記シリカゾルXを添加、混合することによって得た。図2に塗布液の調製手順と各薬液の混合割合(重量比)を示す。又、サンプルの作製条件を表1に示す。

#### 【0041】



【表1】

	アルキル基末端ジフルオロシリコン		フルオロアルキルシラン	シリカ濃度 (重量%)	シリコン濃度 (重量%)	フルオロアルキルシラン濃度 (重量%)	熱処理温度 (°C)
	平均重合度	アルキル基の数					
実施例 1	200	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	1.0	10	280
実施例 2	300	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	1.0	10	280
実施例 3	500	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	1.0	10	280
実施例 4	50	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	1.0	10	280
実施例 5	150	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	1.0	10	280
実施例 6	200	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	0.5	10	280
実施例 7	200	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	1.0	11	280
実施例 8	250	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	1.0	9	280
実施例 9	300	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	1.5	10	280
実施例 10	300	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	1.5	11	280
実施例 11	300	6	C10 フルオロアルキルシラン	0.1	1.5	9	280
実施例 12	300	6	C10 フルオロアルキルシラン	0.1	1.5	10	280
実施例 13	200	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	1.0	10	150
比較例 1	200	6	なし	0.1	1.0	0	280
比較例 2	150	6	C8 フルオロアルキルシラン	0	—	—	100
比較例 3	200	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	50.0	3	280
比較例 4	2500	4	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	1.0	10	280
比較例 5	200	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	20.0	10	280
比較例 6	200	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	1.0	30	280
比較例 7	200	6	C8 フルオロアルキルシラン	1.0	1.0	10	280
比較例 8	200	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	1.0	10	熱処理せず

## 【0042】

先ず、酢酸エチルで1重量%に希釈したヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン〔 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、以降「C8フルオロアルキルシラン」と省略する〕溶液；0.72g、酢酸エチルで0.1重

量%に希釈した平均重合度  $n$  が200のアルコキシ基末端ジメチルシリコーン〔 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O} \mid_{200} \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 〕液; 0.70 g、メチルエチルケトン; 7.00 gとイソプロピルアルコール; 7.00 gを混合し、約5分間攪拌した。次いで、上記シリカゾルX; 0.78 gを添加し、約15時間室温で攪拌した。次いで、メチルエチルケトン; 26.8 gとイソプロピルアルコール; 26.8 gを添加し、30分間攪拌した。以上の方法により、シリカ濃度が0.1重量%、シリカに対するアルコキシ基末端ジメチルシリコーンの重量比（以降、「シリコーン濃度」と記載する）が1重量%、シリカに対するフルオロアルキルシランの重量比（以降、「フルオロアルキルシラン濃度」と記載する）が10重量%の塗布液を得た。

#### 【0043】

##### (3) ガラス基板の洗浄

1200 mm×800 mm×2 mm厚サイズのプロートガラスの表面を研磨液を用いて研磨し、ガラス洗浄機（当所製作品）にて水洗及び乾燥した。なお、ここで用いた研磨液は、約1%のガラス用研磨剤ミレークA（T）（三井金属鉱業製）を水に混合した懸濁液を用いた。

#### 【0044】

##### (4) 高滑水性被膜の形成

上記(2)で調製した塗布液をスピンコート法により上記(3)で準備したガラス基板上に塗布した。まず、スピンコーター上に塗膜用ガラス基板である上記ガラス基板を設置し、回転速度が80 r.p.m.の速度で回転させながら約200 mlの塗布液を滴下し、30秒間回転速度を維持して塗膜の乾燥を行い、良好な成膜性の透明ゲル膜を得た。次いで、280℃で10分間熱処理を行い、室温まで冷却させた後、流水中、ネル（綿300番）で水洗後、風乾して膜厚が30 nmの高滑水性被膜付きガラスサンプルを得た。

#### 【0045】

上記【高滑水性被膜の評価方法】に記載した要領で得られた高滑水性被膜付きガラスサンプルの初期性能及び耐久性は、表2に示すとおり、初期転落角は10

° と良好な水滴転落性を示し、セリア研磨試験においては、70%を親水化させるのに140往復を要し、良好な耐久性を示した。

【0046】

【表2】

	膜外観	初期性能		膜厚 (nm)	泥水撹動試験 70%親水化ま での撹動回数
		接触角 (°)	転落角 (°)		
実施例1	無色透明	114	10	30	140
実施例2	無色透明	112	12	30	180
実施例3	無色透明	113	12	30	200
実施例4	無色透明	113	11	30	140
実施例5	無色透明	114	10	30	160
実施例6	無色透明	113	12	30	150
実施例7	無色透明	113	12	30	170
実施例8	無色透明	113	8	30	120
実施例9	無色透明	113	10	30	120
実施例10	無色透明	113	10	30	150
実施例11	無色透明	111	12	30	130
実施例12	無色透明	111	12	30	150
実施例13	無色透明	112	10	30	50
比較例1	無色透明	105	7	30	10
比較例2	無色透明	113	19	30	<5
比較例3	無色透明	106	10	30	35
比較例4	白濁	評価せず		30	評価せず
比較例5	白濁	評価せず		30	評価せず
比較例6	白濁	評価せず		30	評価せず
比較例7	白濁	評価せず		130	評価せず
比較例8	無色透明	112	11	30	10

【0047】

実施例2

平均重合度  $n$  が300のアルコキシ基末端ジメチルシリコーン  $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{300}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$  を用いた以外はすべて実施例1と同じとした。

#### 【0048】

結果、物性は表2に示すとおり、膜厚が30nmの透明被膜が得られ、初期転落角は $12^\circ$ と良好な水滴転落性を示し、セリア研磨試験においては、70%を親水化させるのに180往復要し、良好な耐久性を示した。

#### 【0049】

##### 実施例3

平均重合度  $n$  が500のアルコキシ基末端ジメチルシリコーン  $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{500}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$  を用いた以外はすべて実施例1と同じとした。

#### 【0050】

結果、物性は表2に示すとおり、膜厚が30nmの透明被膜が得られ、初期転落角は $12^\circ$ と良好な水滴転落性を示し、セリア研磨試験においては、70%を親水化させるのに200往復要し、良好な耐久性を示した。

#### 【0051】

##### 実施例4

平均重合度  $n$  が50のアルコキシ基末端ジメチルシリコーン  $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{50}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$  を用いた以外はすべて実施例1と同じとした。

#### 【0052】

結果、物性は表2に示すとおり、膜厚が30nmの透明被膜が得られ、初期転落角は $11^\circ$ と良好な水滴転落性を示し、セリア研磨試験においては、70%を親水化させるのに140往復要し、良好な耐久性を示した。

#### 【0053】

##### 実施例5

平均重合度  $n$  が150のアルコキシ基末端ジメチルシリコーン  $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiO}]_{150}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{150}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$  を用いた以外はすべて

て実施例 1 と同じとした。

【0054】

結果、物性は表 2 に示すとおり、膜厚が 30 nm の透明被膜が得られ、初期転落角は 10° と良好な水滴転落性を示し、セリア研磨試験においては、70% を親水化させるのに 160 往復要し、良好な耐久性を示した。

【0055】

実施例 6

シリコーン濃度を 0.5 重量% とした以外はすべて実施例 1 と同じとした。

【0056】

結果、物性は表 2 に示すとおり、膜厚が 30 nm の透明被膜が得られ、初期転落角は 12° と良好な水滴転落性を示し、セリア研磨試験においては、70% を親水化させるのに 150 往復要し、良好な耐久性を示した。

【0057】

実施例 7

フルオロアルキルシラン濃度を 11 重量% とした以外はすべて実施例 1 と同じとした。

【0058】

結果、物性は表 2 に示すとおり、膜厚が 30 nm の透明被膜が得られ、初期転落角は 12° と良好な水滴転落性を示し、セリア研磨試験においては、70% を親水化させるのに 170 往復要し、良好な耐久性を示した。

【0059】

実施例 8

平均重合度  $n$  が 250 のアルコキシ基末端ジメチルシリコーン  $[(CH_3O)_3SiO]_nSi(CH_3)_2O$  を用い、フルオロアルキルシラン濃度を 9 重量% とした以外はすべて実施例 1 と同じとした。

【0060】

結果、物性は表 2 に示すとおり、膜厚が 30 nm の透明被膜が得られ、初期転落角は 8° と良好な水滴転落性を示し、セリア研磨試験においては、70% を親水化させるのに 120 往復要し、良好な耐久性を示した。

## 【0061】

## 実施例9

シリコン濃度を1.5重量%とした以外はすべて実施例2と同じとした。

## 【0062】

結果、物性は表2に示すとおり、膜厚が30nmの透明被膜が得られ、初期転落角は10°と良好な水滴転落性を示し、セリア研磨試験においては、70%を親水化させるのに120往復要し、良好な耐久性を示した。

## 【0063】

## 実施例10

シリコン濃度を1.5重量%、フルオロアルキルシラン濃度を11重量%とした以外はすべて実施例2と同じとした。

## 【0064】

結果、物性は表2に示すとおり、膜厚が30nmの透明被膜が得られ、初期転落角は12°と良好な水滴転落性を示し、セリア研磨試験においては、70%を親水化させるのに150往復要し、良好な耐久性を示した。

## 【0065】

## 実施例11

フルオロアルキルシランにヘンイコサフルオロドデシルトリメトキシシラン〔 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、以降「C10フルオロアルキルシラン」と省略する〕を使用し、シリコン濃度を1.5重量%、フルオロアルキルシラン濃度を9重量%とした以外はすべて実施例2と同じとした。

## 【0066】

結果、物性は表2に示すとおり、膜厚が30nmの透明被膜が得られ、初期転落角は12°と良好な水滴転落性を示し、セリア研磨試験においては、70%を親水化させるのに130往復要し、良好な耐久性を示した。

## 【0067】

## 実施例12

フルオロアルキルシラン濃度を10重量%とした以外はすべて実施例11と同じとした。

## 【0068】

結果、物性は表2に示すとおり、膜厚が30nmの透明被膜が得られ、初期転落角は12°と良好な水滴転落性を示し、セリア研磨試験においては、70%を親水化させるのに150往復要し、良好な耐久性を示した。又、ワイパー磨耗試験の結果を図3及び表3に示す。運転席側及び助手席側の両方のワイパーが磨耗する領域（重なり部）の接触角は、33万回磨耗後においても92°と高い接触角を維持し、さらに、助手席側のワイパー上側反転部の劣化も小さく、良好な耐久性を示した。

## 【0069】

【表3】

磨耗回数	ワイパー反転部の様子	
	実施例12	比較例3
0回	変化なし	変化なし
5万回	変化なし	筋状に親水化
7万回	変化なし	—
14万回	変化なし	筋状に親水化
28万回	変化なし	—
33万回	一部が筋状に親水化	帯状（3cm幅）に親水化

## 【0070】

## 実施例13

150℃で10分間熱処理した以外は全て実施例1と同じとした。

## 【0071】

結果、物性は表2に示すとおり、膜厚が30nmの透明被膜が得られ、初期転落角は10°と良好な水滴転落性を示し、セリア研磨試験においては、70%を親水化させるのに50往復要し、良好な耐久性を示した。

## 【0072】

## 比較例1



フルオロアルキルシラン濃度を0重量%とした以外は全て実施例1と同じとした。すなわち、本比較例ではフルオロアルキルシランを含有しない被膜を作製した。

#### 【0073】

結果、物性は表2に示すとおり、初期転落角は7°と高い水滴転落性を示したが、セリア研磨試験においては、10往復の研磨で70%が親水化し、耐久性は悪かった。

#### 【0074】

##### 比較例2

酢酸エチルで1重量%に希釈したC8フルオロアルキルシラン溶液; 0.72gと酢酸エチルで0.1重量%に希釈した平均重合度nが150のアルコキシ基末端ジメチルシリコーン $[(CH_3O)_3SiO]_nSi(CH_3)_2O[Si(CH_3)_2O]_{150}Si(CH_3)_3$ 溶液; 0.70gを混合攪拌して得た溶液; 4.0mlをガラス基板上に滴下し、綿布(商品名; ベンコット)でガラス全面に十分引き伸ばした後、5分程度風乾した。その後、マッフル炉で100℃、10分間の熱処理を行い、白濁して残った余剰な滑水剤をイソプロピルアルコールで拭き上げて透明なサンプルを得た。すなわち、本比較例では、シリカマトリックスのない被膜を作製した。

#### 【0075】

結果、物性は表2に示すとおり、初期転落角は19°と悪く、セリア研磨試験においても、5往復以下の研磨で70%が親水化した。

#### 【0076】

##### 比較例3

シリコーン濃度を50:0重量%、フルオロアルキルシラン濃度を3重量%とした以外はすべて実施例1と同じとした。

#### 【0077】

結果、物性は表2に示すとおり、初期転落角は10°と良好な水滴転落性を示したが、セリア研磨試験においては、3.5往復で70%が親水化し、耐久性は悪かった。又、ワイパー磨耗試験の結果を図3及び表3に示す。運転席側及び助手

席側の両方のワイパーが磨耗する領域（重なり部）の接触角は、33万回磨耗後で60°と低く、さらに、助手席側のワイパーの上反転部も広い範囲で劣化し、耐久性は悪かった。

#### 【0078】

##### 比較例4

平均重合度  $n$  が2500のアルコキシ基末端ジメチルシリコーン〔(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>|Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O〕<sub>2500</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>〕を用いた以外はすべて実施例1と同じとした。

#### 【0079】

結果、物性は表2に示すとおり、透明な滑水性被膜は得られなかった。

#### 【0080】

##### 比較例5

シリコーン濃度を20重量%とした以外はすべて実施例1と同じとした。

#### 【0081】

結果、物性は表2に示すとおり、透明な滑水性被膜は得られなかった。

#### 【0082】

##### 比較例6

フルオロアルキルシラン濃度を30重量%とした以外はすべて実施例1と同じとした。

#### 【0083】

結果、物性は表2に示すとおり、透明な滑水性被膜は得られなかった。

#### 【0084】

##### 比較例7

塗布液中のシリカ濃度を1.0重量%とした以外はすべて実施例1と同じとした。

#### 【0085】

結果、物性は表2に示すとおり、均質な塗布液が得られず、これを塗布して作製した被膜も不透明であった。なお、膜厚は130nmであった。

## 【0086】

## 比較例 8

得られた被膜の熱処理を省略した以外は全て実施例 1 と同じとした。

結果、物性は表 2 に示すとおり、膜厚が 30 nm の透明被膜が得られ、初期転落角は  $11^{\circ}$  と良好な水滴転落性を示したが、セリア研磨試験においては、10 往復で 70 % が親水化し、耐久性は悪かった。

## 【0087】

## 【発明の効果】

本発明の高滑水性被膜は、高い滑水性と耐久性、特に耐泥水研磨性、ワイパー等による耐磨耗性を兼ね備えているので、車両用の窓ガラス等に用いた場合には、雨天時に前方、側方、後方の視界確保が容易となり運転の安全性が向上する。さらには、この効果が長期期間にわたり維持できる等の著効を奏する。

## 【0088】

## 【図面の簡単な説明】

## 【0089】

## 【図 1】

実施例 1 におけるシリカゾル X の調製手順を示す図である。

## 【0090】

## 【図 2】

実施例 1 における塗布液の調製手順を示す図である。

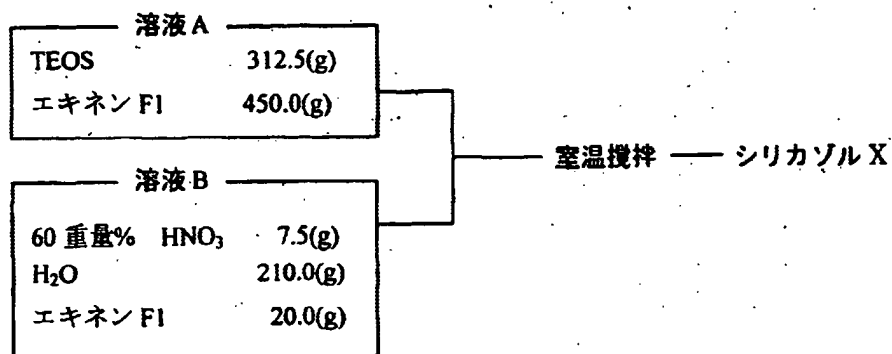
## 【0091】

## 【図 3】

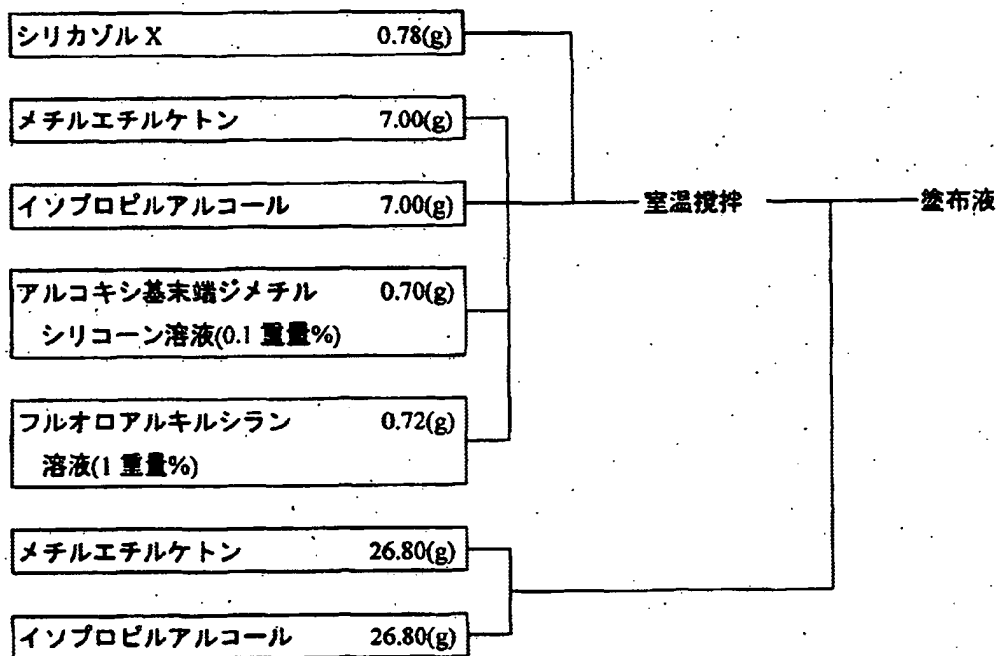
ワイパー磨耗試験における接触角の変化を示す図である。

## 【書類名】 図面

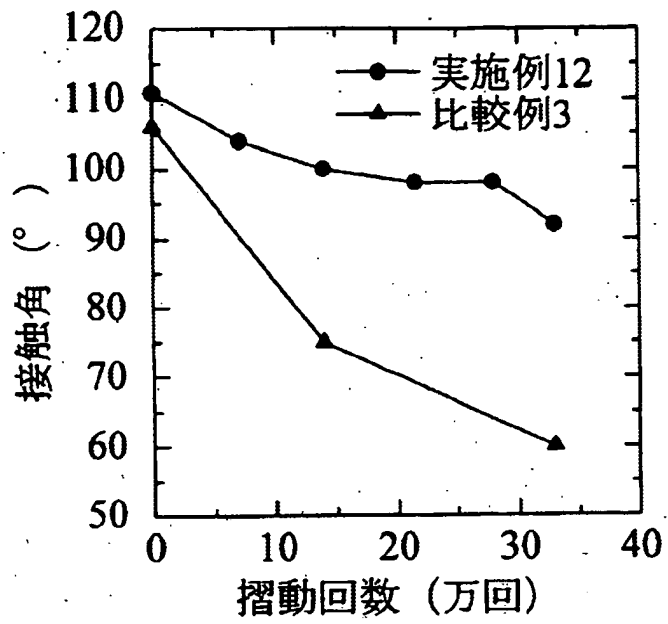
【図 1】



【図 2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】特に車両用窓ガラスへの使用に適した耐泥水研磨性、ワイパー等による耐磨耗性に優れた高い撥水性と優れた滑水性（水滴滑落性）を有する高滑水性被膜を得ること。

【解決手段】シリカマトリックス中に、アルコキシ基末端ジメチルシリコーンとフルオロアルキルシランが分散されてなる高滑水性被膜であつて、該高滑水性被膜は、前記アルコキシ基末端ジメチルシリコーンが、シリカに対し0.1重量%～10重量%の割合で存在していることを特徴とし、好適には、前記フルオロアルキルシランがシリカに対し3重量%～20重量%の割合で存在していることを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2002-220665

出願人履歴情報

識別番号

[000002200]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住 所  
氏 名

1990年 8月24日  
新規登録  
山口県宇部市大字沖宇部5253番地  
セントラル硝子株式会社